

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Sur les propriétés diélectriques des systèmes dispersés ferroélectriques
Autor: Leibler, Caroline
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739592>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Sur les propriétés diélectriques des systèmes dispersés ferroélectriques

par Caroline LEIBLER

Institut de Physique de l'Académie Polonaise des Sciences, Varsovie

Les propriétés diélectriques des systèmes dispersés polyphasés sont différentes de leurs composants. Les propriétés des mélanges des corps des diverses constantes diélectriques, qui dépendent du contenu de l'addition, de la forme et de la grandeur des grains, ont déjà été étudiées par beaucoup d'auteurs. Pourtant, on doit avouer, que ces problèmes ne sont pas jusqu'à présent complètement résolus tant expérimentalement que théoriquement.

Dans le travail présent, nous avons fait quelques études sur les propriétés diélectriques des systèmes ferroélectriques à deux phases.

Les études précédentes des systèmes: diélectrique — métaux ont montré que la constante diélectrique du système augmente avec l'augmentation de la concentration du métal, dont la constante peut être acceptée comme suit ∞ . Pour une certaine valeur « critique » de la concentration volumétrique, dépendant du milieu et de l'addition, le système devient conducteur (Leibler 1959).

Dans le travail présent on a employé comme milieu diélectrique les ferroélectriques ($BaTiO_3$ et la solution solide $BaTiO_3-MgSnO_3$) avec des additions des métaux. On a étudié les propriétés diélectriques en fonction de la température selon la concentration du métal et la question du vieillissement des échantillons.

Les premiers résultats ont été publiés dans le travail: K. Leibler et W. Branski, *Acta Physica Polonica* XX, 5.6, 448 (1961).

I. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE DES MESURES

La préparation technologique des échantillons ferroélectriques-métaux est difficile à cause de la haute température de cuisson, 1350°C , pendant

laquelle, dans les conditions normales survient l'oxydation de la poudre métallique. C'est pourquoi l'emploi des fourneaux à vide était nécessaire. A cause de la fragilité et de la porosité des échantillons obtenus, on a répété plusieurs fois les cuissons. On a obtenu les meilleurs échantillons d'après une méthode simple, avec une addition d'argent et on a exécuté d'après ces systèmes une série d'études.

Le titanate de baryum utilisé était un matériel du type commercial; la solution solide $BaTiO_3-MgSnO_3$ a été obtenue grâce à la courtoisie du professeur A. Piekara (étudié par Piekara et Pajak, 1956).

Les mesures ont été exécutées par la méthode du pont pour la fréquence 100 KHz. La précision des mesures de la partie réelle de la constante diélectrique était de l'ordre de 1%. Les mesures de la température ont été effectuées dans l'ultrathermostat avec une précision de 0,2° C. On a déterminé la concentration volumétrique de la poudre métallique à partir des mesures de la masse des composants et de celles de la densité des échantillons. Il a été difficile d'obtenir ici une grande précision et l'erreur est appréciée à 6—8% environ.

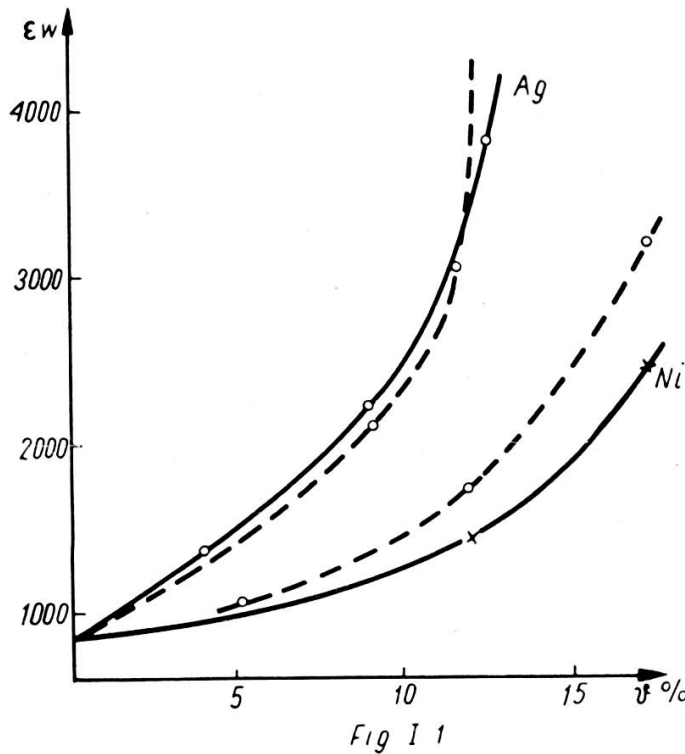
On a contrôlé la composition et la structure des échantillons par la méthode radiographique. Les études ont confirmé le contenu des grains d'argent; on n'a pas trouvé de traces visibles d'oxyde d'argent.

La forme des grains d'argent usés était irrégulière, mais la température de cuisson était plus haute que la température de la fusion de l'argent et on peut supposer que les grains deviennent sphériques.

La constante diélectrique de système était indépendante de la porosité des échantillons. En réalité, dans tous les cas nous avons à faire à des systèmes composés de trois éléments: ferroélectrique - air - métal. Pourtant nous examinons le système comme si le milieu ferroélectrique était homogène.

II. RÉSULTATS DES MESURES

1. La constante diélectrique des systèmes: ferroélectrique-métal augmente avec l'augmentation de la concentration volumétrique du métal. A partir d'une certaine valeur de la concentration volumétrique du métal, l'échantillon devient conducteur. La figure I 1) montre les courbes des valeurs de la constante diélectrique en fonction de la concentration volumétrique du métal pour les divers systèmes.



ϵ en fonction de la concentration volumétrique.

— courbes expérimentales

- - - courbes théoriques

Pour comparer, on a présenté aussi les courbes théoriques calculées sur la base de la formule modifiée (Leibler 1959).

$$\epsilon_m = \frac{\epsilon_0}{1 - k\theta} \quad k = \frac{1}{\theta_{cr}}$$

θ_{cr} — la concentration critique du métal, qui rend le système conducteur.

La précision possible pour déterminer la courbe théorique dépend du système.

2. La constante diélectrique dépendant de la température. La constante Curie.

La dépendance de la température de la constante diélectrique des systèmes ferroélectriques démontre une courbe normale. La température Curie reste constante pour les petites concentrations, pour les plus grandes on peut observer de petites déviations de la courbe. Les figures II 1), II 2), II 3) montrent les variations de la constante diélectrique en fonction de la température pour les systèmes: ($BaTiO_3-Ag$), ($BaTiO_3-Ni$) et le système ($BaTiO_3-MgSnO_3+Ag$).

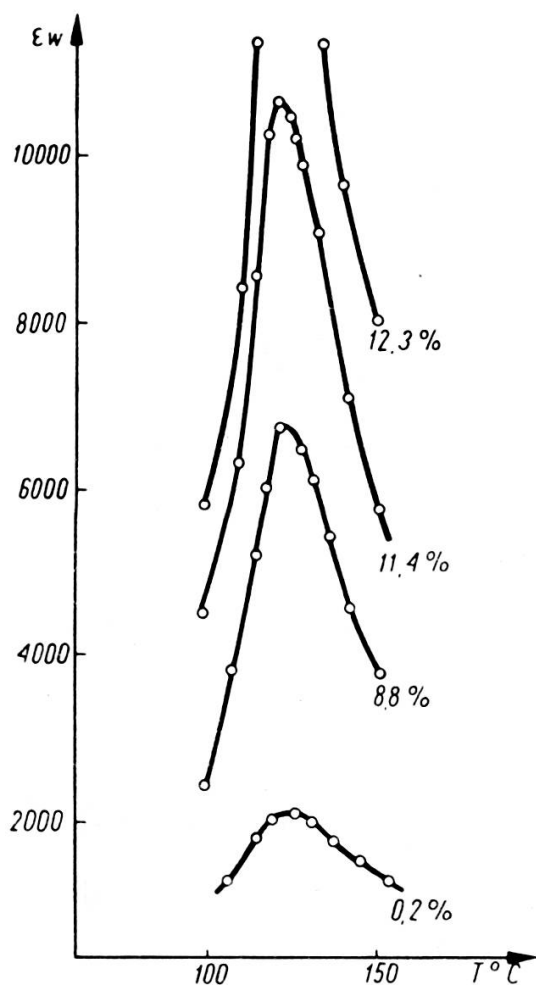


Fig II 1

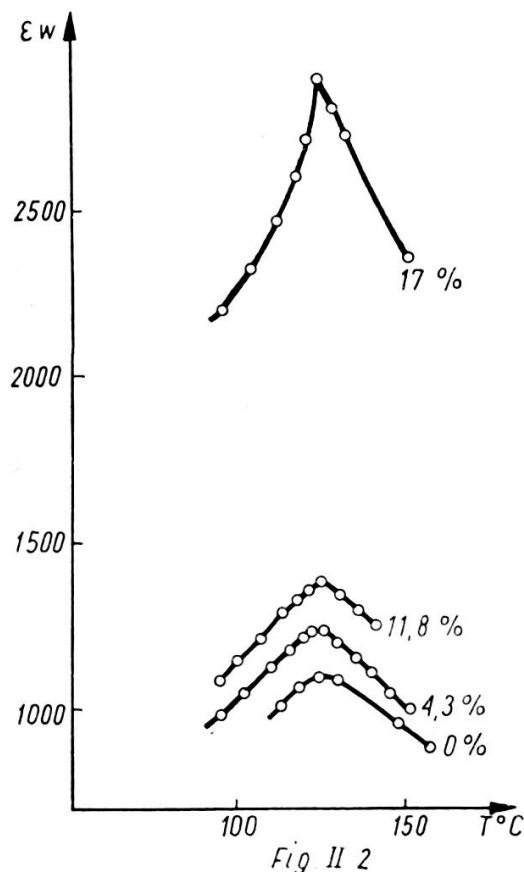


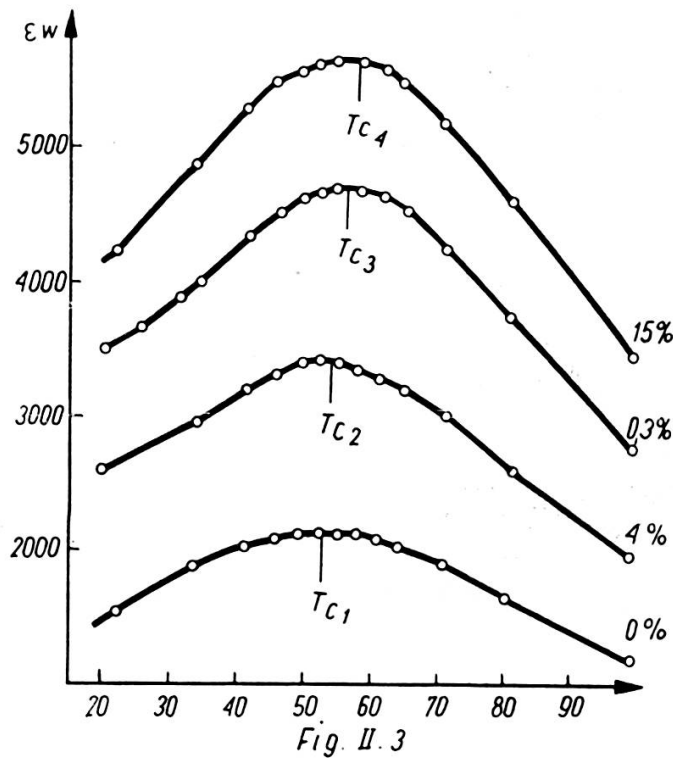
Fig II 2

ϵ en fonction de la température $BaTiO_3 - Ag$, $BaTiO_3 - Ni$,
($BaTiO_3 - MgSnO_3$) - Ag .

Par contre, la température de Curie-Weiss dépend de la concentration du métal; on observe le changement d'inclinaison de la partie paramagnétique de la courbe $1/\epsilon = f(T)$ (fig. II 4), II 5), II 6)). La température θ_f de la partie ferromagnétique est pour les systèmes: titanate de baryum — argent et titanate de baryum-nickel constante, indépendamment de la concentration du métal.

3. Phénomène de vieillissement dans les systèmes ferroélectriques.

Comme il a été constaté par plusieurs auteurs, on observe dans les ferroélectriques un phénomène de vieillissement, c'est-à-dire une diminution de la constante diélectrique avec le temps. On observe aussi le changement de la température Curie, elle augmente pendant le vieillissement. La cons-



ϵ en fonction de la température $BaTiO_3 - Ag$, $BaTiO_3 - Ni$,
($BaTiO_3 - MgSnO_3$) — Ag .

tante Curie-Weiss de la partie ferroélectrique — θ_f — change; la température — θ_p — reste constante, c'est-à-dire que le vieillissement ne concerne pas la phase paraélectrique.

Dans le présent travail on a étudié le phénomène de vieillissement dans les systèmes $BaTiO_3 - Ag$ et $(BaTiO_3 - MgSnO_3) - Ag$. Ce dernier système convenait aux études à cause des grands effets de vieillissement trouvés par Piekara et Pajak, 1956 (ΔT_c jusqu'aux $20^\circ C$).

Les résultats des mesures sont présentés sur les figures III 1) a) et III 1) b): ϵ en fonction de la température dans les échantillons vieux et jeunes des systèmes $BaTiO_3 - Ag$; III 2): le même pour les systèmes $(BaTiO_3 - MgSnO_3) - Ag$. Le vieillissement est aussi montré dans la courbe de l'hystérésis thermique. Les figures III 3) et III 4) présentent les courbes d'hystérésis thermique dans les échantillons vieux et jeunes de systèmes différents.

Les changements $1/\epsilon$ en fonction du T dans les échantillons vieux et jeunes sont montrés sur les figures III 5) a) et III 5) b): systèmes $BaTiO_3 - Ag$ et figures III 6) a), b), c), d): systèmes $(BaTiO_3 - MgSnO_3) - Ag$.

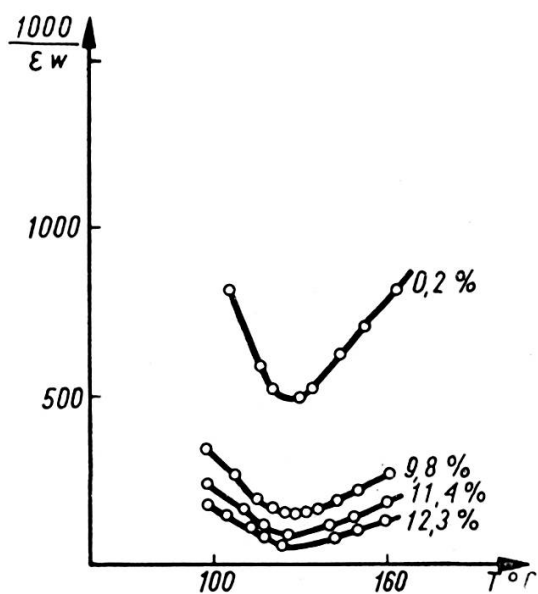


Fig. II 4

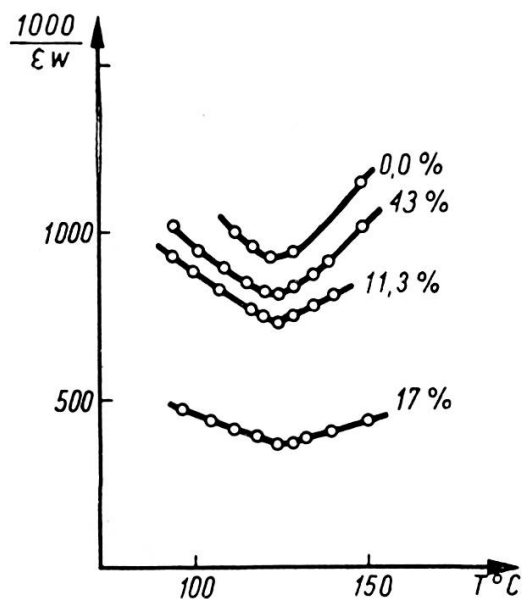


Fig. II 5

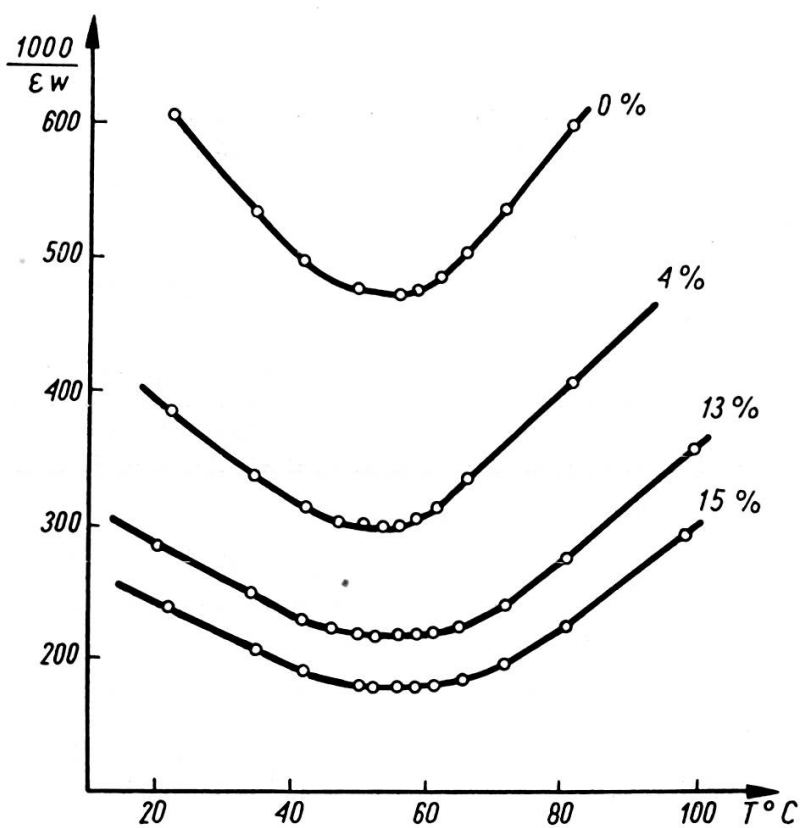


Fig. II 6

$1/\epsilon$ en fonction de la température $BaTiO_3 - Ag$, $BaTiO_3 - Ni$,
 $(BaTiO_3 - MgSnO_3) - Ag$.

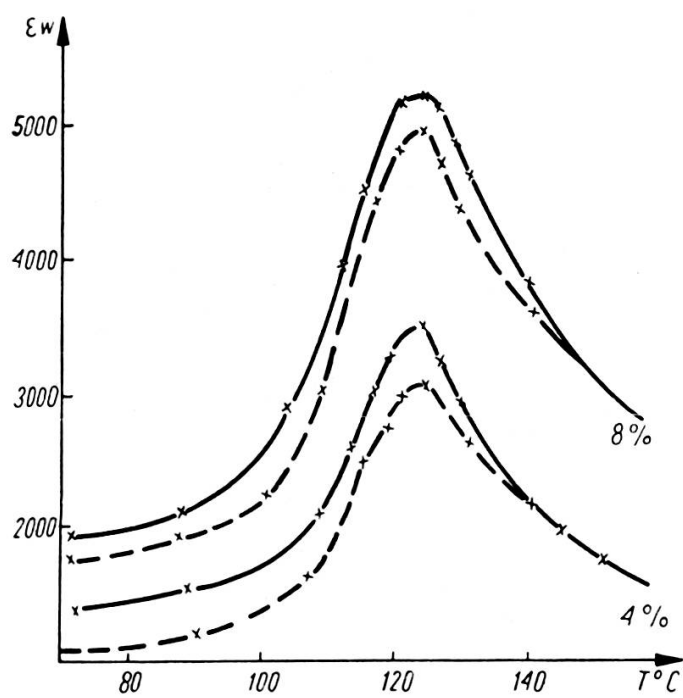


Fig III 1a

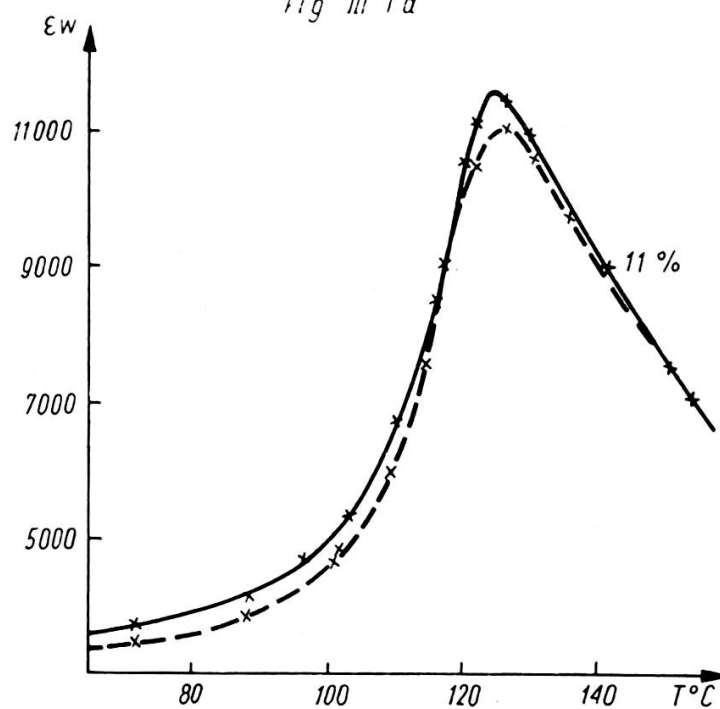


Fig III 1b

ϵ en fonction de la température $BaTiO_3-Ag$
 — les échantillons jeunes,
 — — — les échantillons vieux.

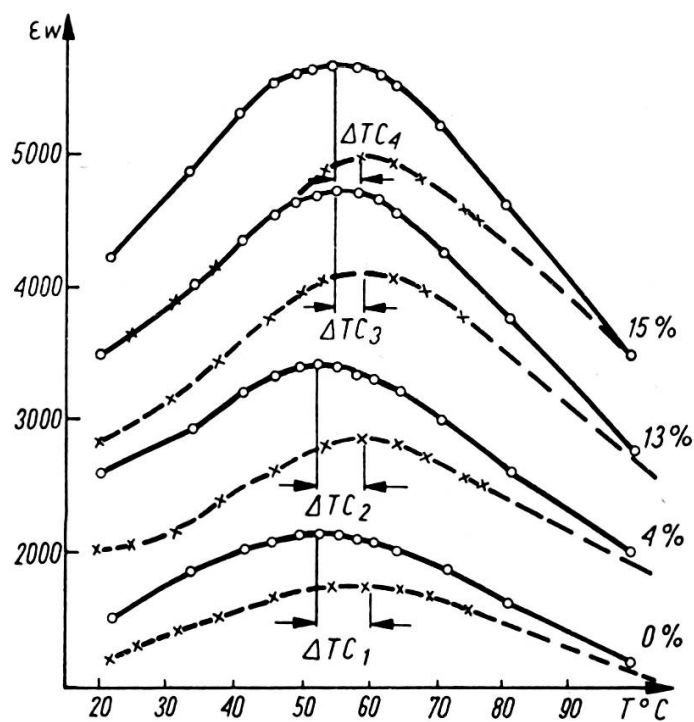


Fig. III 2

ϵ en fonction de la température ($BaTiO_3 - MgSnO_3$) — Ag

———— les échantillons jeunes
 - - - - les échantillons vieux.

Comme on voit, pour les systèmes ferroélectrique-métal, les changements de la température Curie ΔT_c , c'est-à-dire l'effet du vieillissement diminue avec l'augmentation de la concentration de la poudre. On observe cependant de petits changements en partie paramagnétique des courbes.

Les tableaux III 1) et III 2) montrent les changements de la température Curie ΔT_c selon la concentration de l'addition pour les systèmes de $BaTiO_3$ et ($BaTiO_3 - MgSnO_3$). Il est caractéristique qu'on peut obtenir le rajeunissement des échantillons seulement dans les températures plus hautes que celles appliquées pour les substances homogènes.

ΔT_c — le changement de la température Curie pendant le vieillissement d'échantillon,

ΔT_c — le changement de la température Curie causé par l'hystérésis thermique,

$\Delta \theta_f$ — le changement de la température Curie-Weiss pendant le vieillissement d'échantillon.

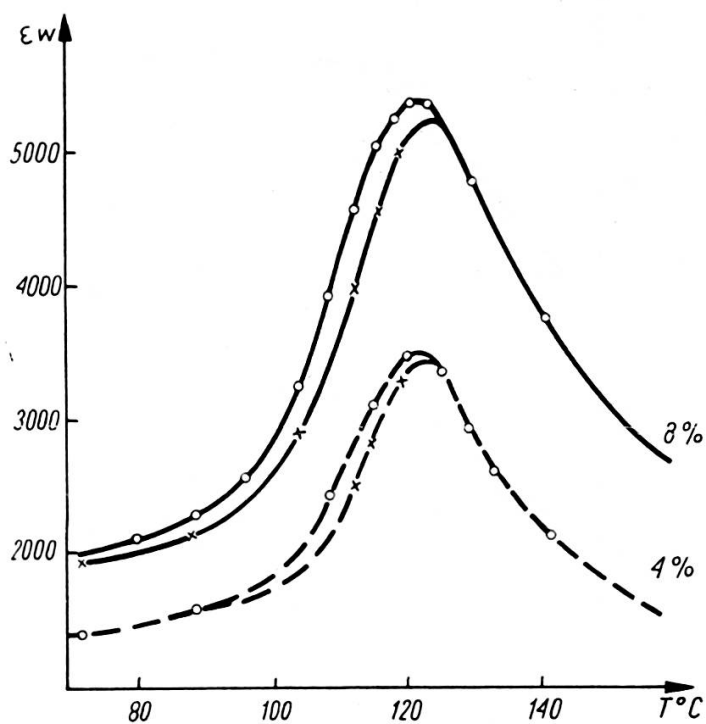


Fig. III 3a

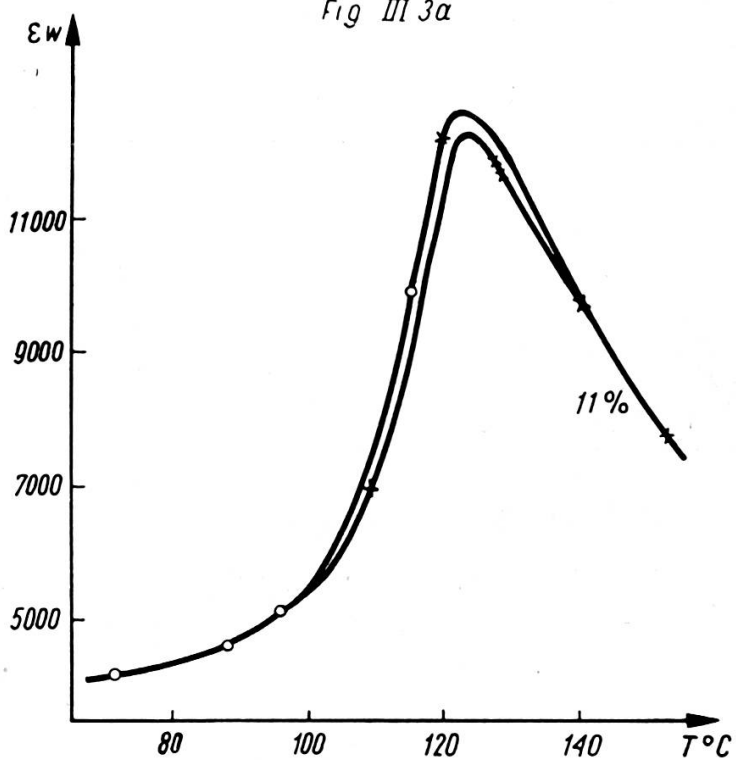


Fig. III 3b

Les courbes d'hystérésis thermique des systèmes $\text{BaTiO}_1 - \text{Ag}$

- les échantillons jeunes,
- - - les échantillons vieux.

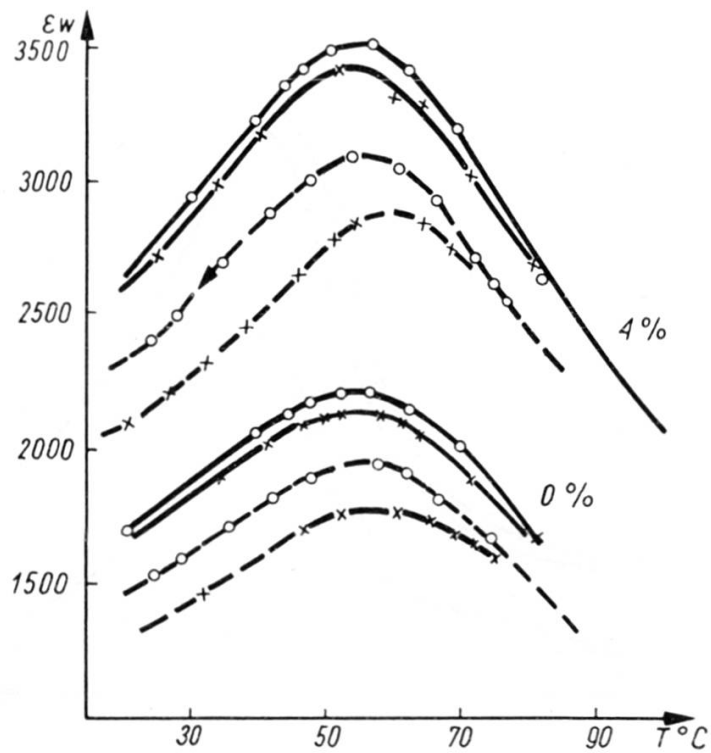


Fig. III 4a

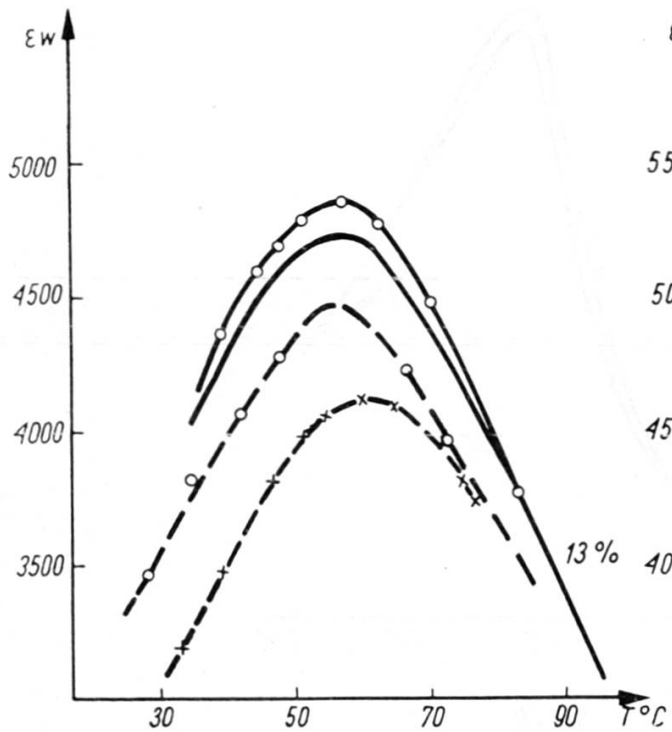


Fig. III 4b

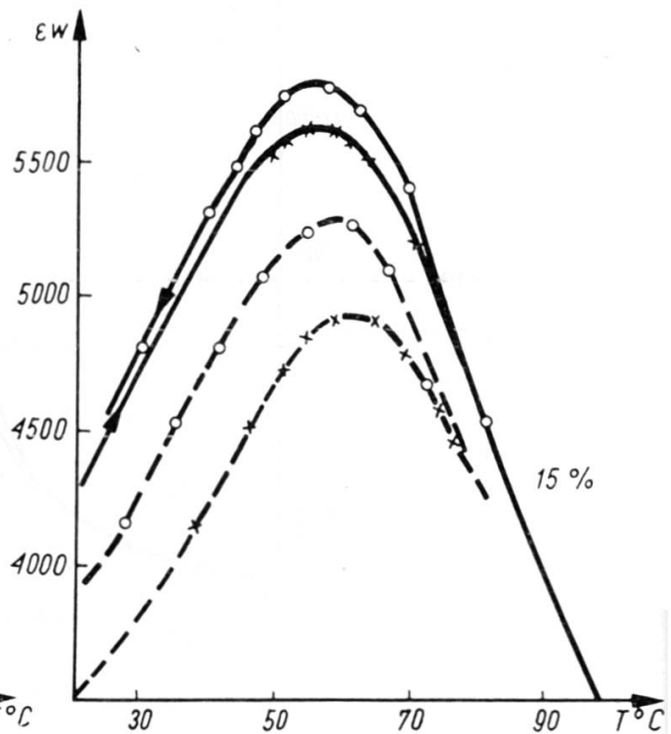


Fig. III 4c

Les courbes d'hystérésis thermique des systèmes $(\text{BaTiO}_3 - \text{MgSnO}_3) - \text{Ag}$.

— les échantillons jeunes
 - - - les échantillons vieux.

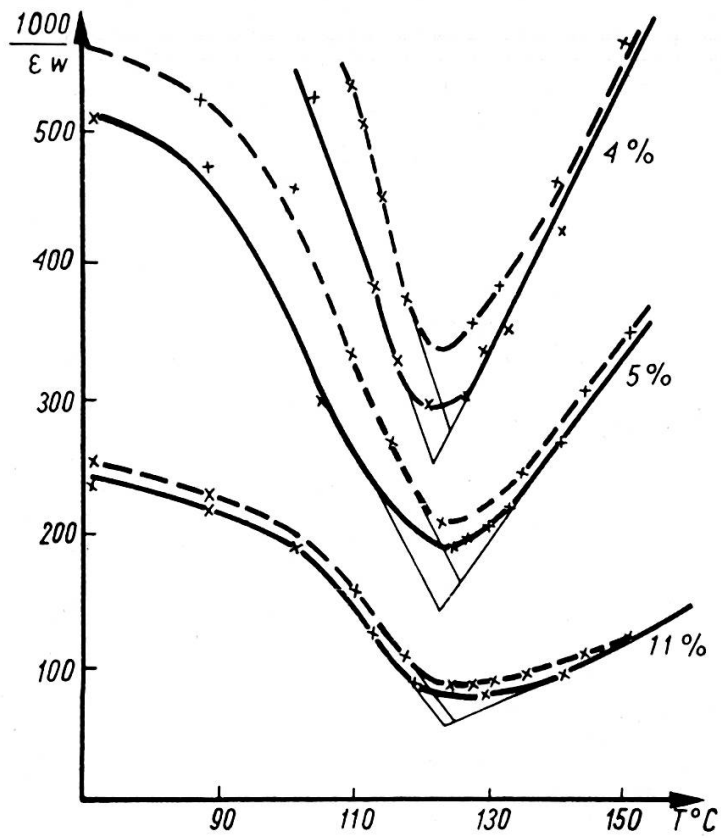


Fig. III 5a

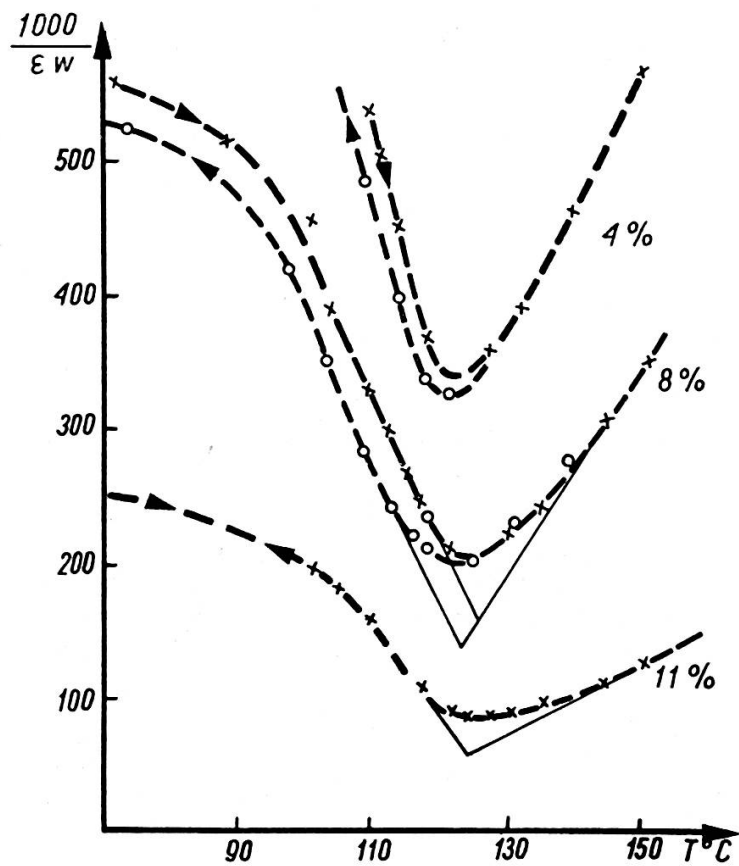
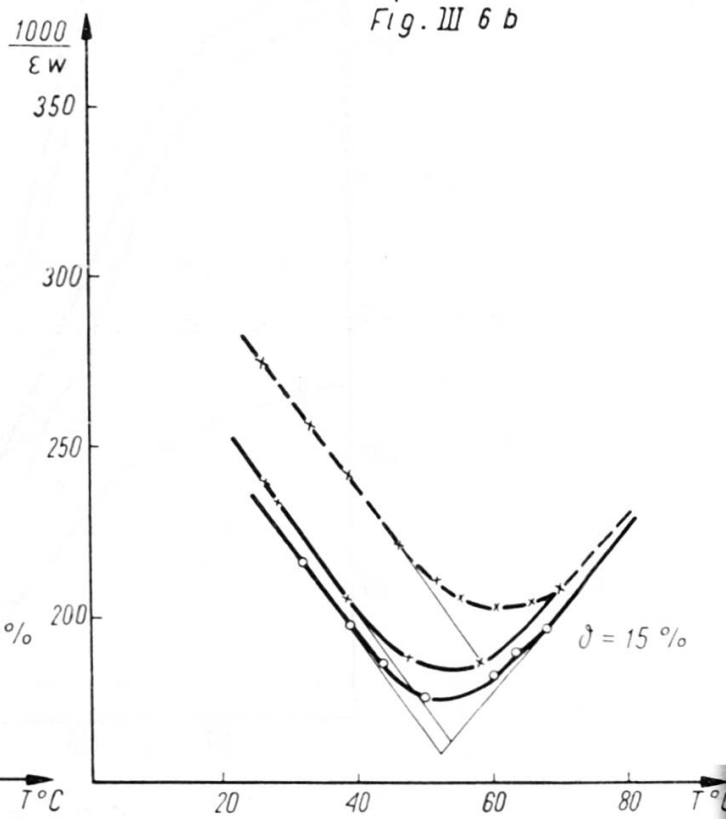
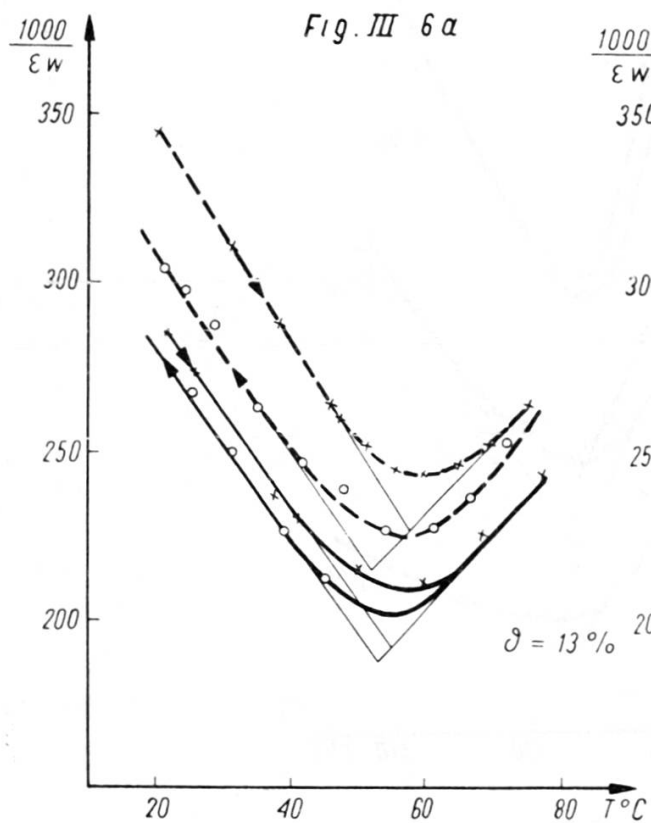
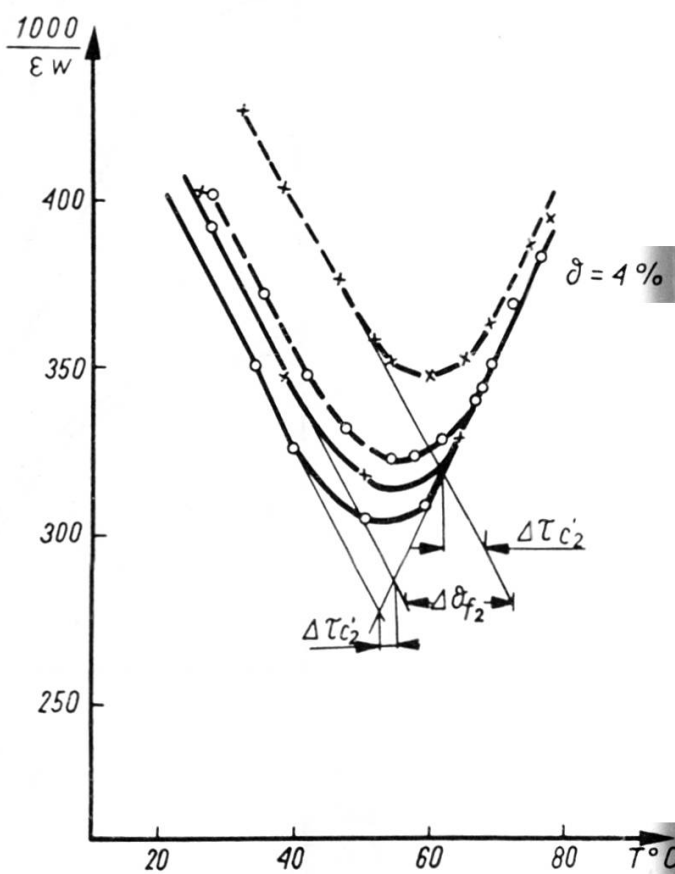
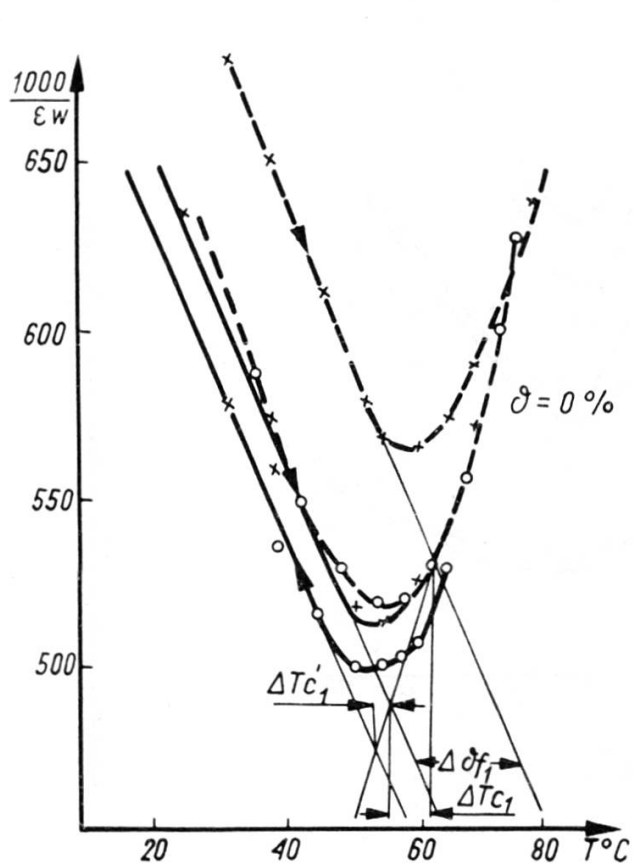


Fig. III 5b

$1/\epsilon$ en fonction de la température et l'hystérésis thermique $BaTiO_3-Ag$.

— les échantillons jeunes,
 - - - les échantillons vieux.



$1/\varepsilon$ en fonction de la température et l'hystérésis thermique ($\text{BaTiO}_3\text{-MgSnO}_3$)-Ag.

— les échantillons jeunes,
 - - - les échantillons vieux.

TABLEAU III 1)
BaTiO₃ — Ag

Concentration volumétrique	ΔT_c °C	$\Delta T'_c$ °C
4 %	2	1
8 %	1,5	1
11 %	1	0

TABLEAU III 2)
BaTiO₃ — MgSnO₃ — Ag

Concentration volumétrique	ΔT_c °C	$\Delta T'_c$ °C	$\Delta \theta_f$
0 %	8	5	16
4 %	7	4	15
13 %	4	3	13
15 %	3	2	12

III. CONCLUSIONS

Comme il ressort des mesures expérimentales, la composition de l'addition du métal influence les propriétés diélectriques et le phénomène du vieillissement des ferroélectriques. Le phénomène était déjà expliqué qualitativement pour les corps homogènes (Piekara et Pajak 1956). On suppose que le vieillissement des échantillons arrive en diminution de la polarisation spontanée causée par la compensation des domaines. Le champ dépolarisant, agissant sur le domaine dépend de l'orientation des domaines entourés.

On peut supposer qu'en cas de présence de grains métalliques dans le ferroélectrique survient un renforcement du système. En particulier les dipôles indiqués dans les grains métalliques par la polarisation spontanée forment en même temps un champ tenant le système dans l'état initial. Plus le contenu du métal est grand, plus forte est l'influence du « renforcement » de ce champ. Ce mécanisme du phénomène confirme le fait observé, que le rajeunissement des échantillons est plus difficile que dans les corps

purs. De même l'hystérésis thermique correspondant au phénomène du vieillissement est moindre pour les systèmes hétérogènes.

Les études actuelles des courbes d'hystérésis diélectrique des systèmes, aussi bien que les études des autres systèmes permettront sans doute d'expliquer ces phénomènes compliqués, mais très intéressants.

BIBLIOGRAPHIE

1. LEIBLER, *Journ. Chim. Phys.*, 677, 1959.
2. — et W. BRANSKI, *Acta Phys. Pol.*, XX, 5, 6, 448, 1961.
3. BOGORODITSKI, N. P. et VERBITSKAIA, *Dokt A. N. SSSR*, 89, 447, 1953.
4. PAJAK, Z. et J. STANKOWSKI, *J. Proc. Phys. Soc.*, 72, 1114, 1958.
5. PIEKARA, A. et Z. PAJAK, *Acta Phys. Pol.*, 12, 170, 1953.
6. PLESSNER, K. W., *Proc. Phys. Soc.*, 69, 1261, 1956.

DISCUSSION

M. Guillien: 1) Avez-vous comparé l'expérience avec les prédictions de la formule de Bruggeman ? 2) Avez-vous mesuré les pertes diélectriques ?

M^{me} Leibler: 1) Dès que la concentration en métal dépasse quelques %, les formules ne conviennent plus. 2) Oui, mais le métal ne les augmente que peu.

M. Piekara: Ce qui me paraît être d'une importance pratique, c'est que l'addition d'une phase métallique dispersée s'oppose au vieillissement d'un échantillon ferroélectrique.

M^{me} Leibler: J'ai obtenu des échantillons qui ne vieillissent pas pendant plusieurs années.